

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-306447

(43)Date of publication of application : 11.12.1989

(51)Int.Cl.

C08L 23/08  
C08J 3/24  
C08L 67/02  
// C08L 21:00

(21)Application number : 01-088175

(71)Applicant : MONSANTO CO

(22)Date of filing : 10.04.1989

(72)Inventor : PATEL RAMAN

(30)Priority

Priority number : 88 179814 Priority date : 11.04.1988 Priority country : US

**(54) SOLVENT LOW SWELLABLE THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION STABLE AT HIGH TEMPERATURE**

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a thermoplastic elastomer composition superior in the stability in size at a high temperature and resistance to solvent swelling by blending a thermoplastic polyester resin and a covalent bond-cross linking acrylic rubber.

CONSTITUTION: A thermoplastic polyester resin (preferably polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, or a mixture or copolymer of these), and a covalent bond-cross-linking acrylic rubber (preferably olefin/acrylic ester copolymer rubber) are blended with 1:9 through 6:4wt. ratio, and preferably mixed at a temperature higher than a melting point of polyester, and then a cross-linking agent (for example; disphenol A or the like), is added and preferably masticated at 180-280° C, to obtain a thermoplastic elastomer composition. Preferably not less than 50% of a rubber component in the composition can not be extracted after the cross-linking.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-306447

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)12月11日

C 08 L 23/08

LCT

7107-4J

C 08 J 3/24

Z-8115-4F

C 08 L 67/02

LPA

8933-4J

// C 08 L 21:00

審査請求 未請求 請求項の数 34 (全16頁)

⑮ 発明の名称 高温で安定な溶剤低膨潤性の熱可塑性エラストマー組成物

⑯ 特 願 平1-88175

⑰ 出 願 平1(1989)4月10日

優先権主張 ⑱1988年4月11日⑲米国(US)⑳179,814

㉑ 発 明 者 ラ マ ン バ テ ル アメリカ合衆国, 44313 オハイオ, アクロン, サン ヴ  
アレー ドライヴ 578

㉒ 出 願 人 モンサント カンパニ アメリカ合衆国, 63167 ミズーリ, セントルイス, ノー  
ー ス リンドバーグ ブウルバード 800

㉓ 代 理 人 弁理士 岡部 正夫 外6名

明 細 書

1. 発明の名称 高温で安定な溶剤低膨潤性の熱  
可塑性エラストマー組成物

2. 特許請求の範囲

1. 熱可塑性ポリエステル樹脂および共有結合  
性架橋アクリルゴムの配合物を含む熱可塑性  
エラストマー組成物。

2. 前記のポリエステル樹脂がポリエチレンテ  
レフタレートまたはポリブチレンテレフタレ  
ートあるいはこれらの混合物または共重合体  
を含む請求項1記載の組成物。

3. 前記ゴムの約50%より多くが抽出できな  
い請求項1記載の組成物。

4. 前記ゴムが架橋部位として酸基、ヒドロキ  
シ基またはエポキシ基を有しているポリアク  
リレートである請求項1記載の組成物。

5. 前記ポリエステルがポリエチレンテレフタ  
レートまたはポリブチレンテレフタレートあ  
るいはこれらの混合物または共重合体を含む  
請求項4記載の組成物。

6. 前記ゴムの約50%が抽出できない請求項  
4記載の組成物。

7. 前記アクリルゴムがオレフィン/アクリル  
酸エステル共重合体ゴムである請求項1記載  
の組成物。

8. 前記ポリエステルがポリエチレンテレフタ  
レートまたはポリブチレンテレフタレートあ  
るいはこれらの混合物または共重合体を含む  
請求項7記載の組成物。

9. 前記ゴムの約50%より多くが抽出できな  
い請求項8記載の組成物。

10. 前記ゴムが約0.1ないし25モル%の  
カルボン酸を含む請求項9記載の組成物。

11. 前記共重合体ゴムが、ポリアミン、ポリ  
イソシアナートまたはポリエポキシドにより共  
有結合的に架橋されている請求項10記載の  
組成物。

12. 前記ゴムがエチレン、アクリル酸アルキ  
ルおよび不飽和カルボン酸の共重合体を含む  
請求項11記載の組成物。

## 特開平1-306447(2)

13. 前記組成物が、ゴムおよびポリエステル100部に対して前記のポリエステル樹脂を約10ないし60部含む請求項12記載の組成物。
14. 前記の架橋剤がイソシアナートを末端基とするポリエステルプレポリマーを含む請求項13記載の組成物。
15. 前記組成物が、ゴムおよびポリエステル100部に対して約55部より少いポリエステル樹脂を含む請求項14記載の組成物。
16. 粒状の充填剤をさらに含む請求項15記載の組成物。
17. 組成物に対して約50重量%までの可塑剤をさらに含む請求項16記載の組成物。
18. 前記ゴムの約30%より多くが抽出できない請求項15記載の組成物。
19. 前記ゴムの約20%より多くが抽出できない請求項18記載の組成物。
20. ポリエステル樹脂および共有結合性架橋した酸含有アクリル酸エステル/オレフィン
- を約10ないし60部含む請求項26記載の組成物。
28. 前記ポリエステルがポリエチレンテレフタレートを含む請求項21記載の組成物。
29. 前記ゴムが、ポリアミン、ポリイソシアナートまたはポリエポキシドにより共有結合的に架橋されている請求項28記載の組成物。
30. 前記ゴムが、約0.1ないし25モル%のカルボン酸を含む請求項29記載の組成物。
31. 前記ゴムが、エチレン、アクリル酸アルキルおよび不飽和カルボン酸の共重合体を含む請求項30記載の組成物。
32. 前記ゴムの約30%より多くが抽出できない請求項31記載の組成物。
33. 前記配合物が、ゴムおよびポリエステル100部に対して前記のポリエステルを約10ないし60部含む請求項32記載の組成物。
- 共重合体ゴムの配合物を含む弾性熱可塑性樹脂組成物。
21. 前記ポリエステルがポリアルキレンテレフタレートを含む請求項20記載の組成物。
22. 前記ポリエステル樹脂がポリエチレンテレフタレートを含む請求項21記載の組成物。
23. 前記ゴムが、ポリアミン、ポリイソシアナートまたはポリエポキシドにより共有結合性架橋している請求項21記載の組成物。
24. 前記ゴムが、約0.1ないし25モル%のカルボン酸を含む請求項23記載の組成物。
25. 前記ゴムが、エチレン、アクリル酸アルキルおよび不飽和カルボン酸の共重合体を含む請求項24記載の組成物。
26. 前記ゴムの約30%より多くが抽出できない請求項25記載の組成物。
27. 前記配合物が、ゴムおよびポリエステル樹脂100部に対して前記ポリエステル樹脂
14. マグネシウムのカルボン酸塩の存在下でゴムを架橋することを含むイソシアナート官能化合物によるゴムの架橋方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、高温下で溶剤低膨潤性の熱可塑性エラストマー組成物に関するものであり、より詳しくは、ポリエステルおよび架橋アクリル酸エステル共重合体ゴムを含む熱可塑性エラストマーに関するものである。

本特許明細書においては、特記しない限りすべての温度はセルシウス温度である。熱可塑性樹脂は、その融点または軟化点以上の温度において成形もしくは造形および再加工ができる組成物である。熱可塑性エラストマーは、熱可塑性とゴム弾性の両方の性質を有する材料である。すなわちこの材料は、熱可塑性樹脂として加工ができるが、エラストマー共通の物性を有しているものである。熱可塑性エラストマーを造形するには、通常の加硫ゴムが必要としている時間のかかる硬化段階を要せず、押出成形、射出成形または圧縮成形により行なうことができる。加硫に要する時間がなくなるため、明らかに製造上の利点が生ずる。さらに熱可塑性エラストマーは、再加工に際して

る。

無極性ゴムは、膨潤したり、そのため性能特性が低下するのを避けるため、自動車のトランスミッション液、モーターオイル、不凍液等に長時間暴露しないような用途に一般に使用されている。とくに適用温度が約125℃以下においては、これらに対する耐膨潤性は極性ゴム、例えば、ニトリルゴム、塩素化ポリエチレングム、ネオブレンなどを使用して達成することができる。極性ゴムは一般に、ポリプロピレンのような無極性熱可塑性樹脂とは混合しないため、通常相溶化が必要になる。例えば米国特許第4,555,546号明細書には、ポリオレフィン、硬化アクリル酸エステル共重合体ゴムおよびポリオレフィン相溶化セグメントとゴム相溶化セグメントを有するグラフト共重合体の配合物が記載されている。

また、米国特許第4,141,863号明細書に記載されているように、極性ゴムは、極性熱可塑性樹脂、例えばポリアミド、ポリエステル、ポリアクリレート、ポリカーボネートと配合することがで

## 特開平1-306447(3)

再生の必要がなく、その上加熱融着が行なえる。

無極性ゴム、例えばポリブタジエン、スチレンとブタジエンのランダム、グラフトおよびブロック共重合体、EPDMゴム、天然ゴム、ポリイソブレンなどは、ポリプロピレン、ポリエチレンおよびポリスチレンのような無極性熱可塑性樹脂と容易に混合することができる。無極性の不飽和度の高いゴムは一般に温度が125℃以上では使用されていない。また無極性熱可塑性樹脂は融点が低く、例えば結晶性ポリエチレンは約120℃、結晶性ポリプロピレンは約170℃、ポリスチレンは約105℃である。無極性不飽和ゴムと熱可塑性樹脂を基材とする熱可塑性エラストマーは、高温での適用において所望の性質を達成するために、一般に安定剤を含んでいる。例えば米国特許第4,104,210号、第4,130,535号および第4,311,628号明細書に記載されているようなジエンまたはEPDMゴムとポリオレフィンの配合物を基材としている既知の熱可塑性エラストマーは、一般に約120℃以下の温度で使用されてい

きる。より望ましい熱可塑性樹脂の多くはその融点が高く、例えばナイロンの融点は約225℃である。多くの好ましい極性ゴムは、融点の高い熱可塑性樹脂と長時間溶融配合すると分解する傾向があるため、最適の性質を有する熱可塑性エラストマー組成物を得ることができない。

幸いにもある種の極性アクリルゴムは例外的に熱に安定で、熱可塑性樹脂との配合に使用することができる。このようなゴムとしては、エチレン／アクリル酸アルキルエステル共重合体ゴム、およびこれを官能化、例えば酸変性した誘導体を含むアクリル酸エステル共重合体ゴムが挙げられる。例えば米国特許第4,310,638号、第4,327,199号および第4,473,683号明細書は、極性熱可塑性樹脂、すなわちポリアミド、ポリエステルおよびスチレン系重合体それぞれと、中和、すなわち酸化マグネシウムまたは酸化亜鉛でイオン架橋した酸含有アクリル酸エステル共重合体ゴムとの配合を開示している。このような配合物は、熱安定性を向上させるが、とくにイオン架橋

結合が不安定になる高温では膨潤し易くなる。

本発明は、ポリエステル樹脂と共有結合性架橋アクリルゴムの配合物を含む熱可塑性エラストマー組成物を提供するものである。このような配合物としては、ゴム対ポリエステルの重量比が約9:1ないし約4:6にあるのが好ましい。かかる熱可塑性エラストマー組成物は優れた高温寸法安定性を示し、また非常に高い耐溶剤膨潤性を示すものである。好ましい実施態様において、かかるゴムとしては、例えば多官能性共有結合性架橋剤によって動的加硫された官能性オレフィン/アクリル酸エステル共重合体ゴムが有利である。好ましい実施態様において、ポリエステルとしては、ポリアルキレンテレフタレート、イソフタレートまたはそれらのコポリエステルのような線状ポリエステル、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)およびポリテトラメチレンテレフタレート(PBT)が有利である。本特許明細書において使用する「弾性樹脂」なる用語は、ゴム様弾性、すなわち残留伸びとして約60%以下、

ができる。著しく架橋されたポリエステルは、本発明を実施するには不適であり、得られた組成物は熱可塑性でなくなる。本明細書で使用する「結晶性」なる用語は、ポリエステルが少なくとも部分的に結晶性を有することを意味している。例えば、PETは結晶性を有するが、多くの条件下ではほぼ非結晶性のガラス状重合体としても存在するものである。市販されている多くの線状結晶性熱可塑性ポリエステルは、ポリカーボネートを含め、本発明を実施する上で有利に使用することができる。また、1種類またはこれ以上のジカルボン酸、無水物またはエステルと、1種類またはこれ以上のジオールとを重合させるか、1種類またはそれ以上のラク톤を重合することにより前記のようなポリエステルを製造することができる。具体的に満足できるポリエステルとしては、ポリ(トランス-1,4-シクロヘキシレンスクシネート)およびポリ(トランス-1,4-シクロヘキシレンアジベート)のようなポリ(トランス-1,4-シクロヘキシレンC<sub>2</sub>-。アルカン

#### 特開平1-306447(4)

好ましくは約50%以下の熱可塑性組成物を称するものである。

#### ポリエステル樹脂

適当な熱可塑性ポリエステル樹脂は、重合鎖中に  $\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}$  基を含む  $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}$  の反復基を有する線状結晶性高分子量固形重合体を含む。本明細書でポリエステルに関して使用される「線状」なる語は、反復エステル基が重合体主鎖中にある、重合体側鎖にはない重合体を指すものである。軟化点が50℃より高い線状結晶性ポリエステルが満足できるものであり、軟化点または融点が100℃以上のポリエステルが好ましく、軟化点または融点が160℃と280℃の間にあるポリエステルが最も好ましい。飽和の線状ポリエステル(すなわちオレフィン性不飽和のないもの)が好ましいが、ゴムをポリエステルと配合する前に架橋するか、もしくはポリエステルを著しくは架橋させないような架橋剤でゴムを動的架橋するならば、不飽和ポリエステルも使用すること

ジカルボキシレート)、ポリ(シス-1,4-シクロヘキシレンジメチレンオキサレート)およびポリ(シス-1,4-シクロヘキシレンジメチレンスクシネート)のようなポリ(シス-またはトランス-1,4-シクロヘキシレンC<sub>2</sub>-。アルカンジカルボキシレート)、PETおよびPBTのようなポリ(C<sub>2</sub>-。アルキレンテトラフタレート)、ポリエチレンイソフタレートおよびポリテトラメチレンイソフタレートのようなポリ(C<sub>2</sub>-。アルキレンイソフタレート)、ポリ(p-フェニレングルタレート)、ポリ(p-フェニレンアジベート)、ポリ(p-キシレンオキサレート)、のようなポリ(p-アリーレンC<sub>2</sub>-。アルカンジカルボキシレート)、ポリ(o-キシレンオキサレート)、ポリ(p-フェニレンジメチレンテレフタレート)およびポリ(p-フェニレンジ-1,4-ブチレンテレフタレート)のようなポリ(p-フェニレンジ-C<sub>2</sub>-。アルキレンテレフタレート)、ポリ(カプロラク톤)のようなポリラク톤および参照することに

よってここにその内容を組込んだ米国特許第4,141,863号明細書に開示されたその他のポリエステルが含まれる。本発明で使用される好ましいポリエステルは、フタル酸類例えばテレフタル酸またはイソフタル酸から誘導されたものであり、より好ましいポリエステルは、ポリ(アルキレンテレフタレート)、とくにPETまたはPBT、もしくは、ポリ(アルキレンテレコイソフタレート)のような2種類またはそれ以上のグリコール類、2種類またはそれ以上の酸類、もしくはこれらの混合物から誘導された混合ポリフタレートである。

#### アクリルゴム

本発明の熱可塑性エラストマー組成物に有利に使用できるアクリルゴムは、ポリアクリレートゴム、アクリル酸エステル共重合体ゴムなどの、加硫すなわち架橋ができるアクリルゴムを含むものである。適当なポリアクリルゴムは「ラバワールドブルーブック(Rubber World Blue Book)」1987年版、393～394頁に記載されてお

は、エチレン、プロピレン、ブテン-1、イソブチレン、ペンテン、ヘブテン、オクテンなどとこれらの混合物が含まれるが、 $C_1 \sim C_4$ の $\alpha$ -オレフィンが好ましく、エチレンが多くの場合最も好ましい。アルケンと共重合させるのに適したアルキル(メタ)クリレートは、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチルなどとそれらの混合物が含まれる。 $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル(メタ)アクリレートが多くの場合好ましく、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル(メタ)クリレートが多くの場合最も好ましい。多くの場合、好ましいオレフィン/アクリル酸エステル共重合体ゴムは、例えば(メタ)クリル酸またはマレイン酸から誘導された酸単位、例えば無水マレイン酸から誘導された酸無水物単位、あるいは例えばマレイン酸モノエチルから誘導された部分エステル単位のような不飽和カルボン酸単量体単位を含んでいる。多くの場合、

#### 特開平1-306447(5)

り、架橋部位として、官能基、例えば酸基、ヒドロキシ基、エポキシ基またはその他の官能基を有するものであり、これに代るものとしては、酸基架橋部位がゴム内で、例えばエステル基の部分加水分解により発生することのできるものである。多くの実施態様において、オレフィン/アクリル酸エステル共重合体ゴムが好ましい。このようなゴムとしては少なくとも1種類の $\alpha$ -オレフィンと、少なくとも1種類の $C_1 \sim C_{12}$ アルキル(メタ)クリレート(アクリレート又はメタクリレート)、および必要により架橋部位を付与することのできる少量の不飽和官能化単量体を重合して製造した重合体が挙げられる。かかる官能化単量体は、酸基、ヒドロキシ基、エポキシ基、イソシアナート基、アミン基、オキサゾリン基、ジエン基またはその他の反応性基を含むことができる。このような官能性単量体が存在しない場合は、架橋部位を、例えばゴムのエステル基の部分加水分解により発生させることができる。このような共重合体ゴムの重合に適した $\alpha$ -オレフィンとして

好ましいオレフィン/アクリル酸エステル共重合体ゴムは、エチレン、 $C_1 \sim C_4$ アルキルアクリレートおよび酸性単量体単位のターポリマーであり、かかるターポリマーでより好ましいものは、エチレンを少なくとも約30モル%、アクリル酸メチルを約10ないし69.5モル%、およびマレイン酸モノエチルを約0.5ないし10モル%含むものである。すべての場合、アクリルゴムは本質的に非結晶性で、ガラス転移温度が室温以下、すなわち約23℃以下のものが好ましい。

#### 架橋剤

本発明の熱可塑性エラストマー組成物に使用する架橋剤は、アクリルゴムの反応性官能基と共有結合することによりゴムを硬化、すなわちゴムを架橋するのに選択された多官能性化合物、すなわち少なくとも二官能性化合物である。ゴムが、例えばアクリル酸またはマレイン酸単位から誘導されたカルボキシ官能基を有している場合、共有結合性架橋剤としては、ヒドロキシル、アミン、イソシアナート、エポキシまたはその他の酸反応

性官能基を有する化合物を使用するのが有利である。効果的な架橋剤としては、ビスフェノールAのようなジオール類、ペンタエリトリールのようなポリオール類、メチレンジアニリン、ジフェニルグアニジンなどのようなアミン類、トルエンジイソシアナート、イソシアナートを末端基とするポリエステルプレポリマーのようなイソシアナート類、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルのようなエポキシド類が含まれる。一般に、架橋剤の使用量は、アクリルゴムや架橋剤の分子数に依存するが、アクリルゴムの約15重量%を超えない量である。架橋剤の好ましい使用量は、本発明の熱可塑性エラストマー組成物の所望の性質を最適にするために通常の実験を行なうことにより容易に決定できるものである。架橋剤の量および架橋の程度は、熱可塑性エラストマー組成物から抽出できるゴムの量によって特徴づけられる。本明細書で使用する「抽出性」という語は、熱可塑性ポリエステル樹脂と共有結合性架橋アクリルゴムの配合物を含む熱可塑性エラストマー組成物

本発明のある実施態様においては、熱可塑性エラストマー組成物は、ポリエステル対ゴムの比率を拡大してもなおゴム弾性を保持するような可塑性剤をも含むものである。例えば、可塑性剤を添加しない場合には、ゴム対ポリエステルの比は、ゴム状弾性を失わないためには、約4:6より小さくすることはできないが、可塑性剤を添加すると、ポリエステル重量を増加することができる。さらに、本発明のある好ましい実施態様にあっては、可塑性剤を組み込むことにより、組成物の耐油膨潤性、熱安定性を向上し、またヒステリシス、コストおよび永久ひずみを低減することができる。一般に可塑性剤の量は、添加する場合、組成物に対して約10ないし50重量部である。適当な可塑性剤としては、ジシクロヘキシルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ブチルベンジルフタレートおよびベンジルフタレートのようなフタル酸エステル；トリブトキシエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェー

から抽出できるゴムを指している。ゴムは例えば架橋剤量が少ないためおよび／またはゴムが非架橋性フラクションを含んでいるため抽出することができる。抽出性ゴムは、熱可塑性エラストマー組成物のプレスフィルム（約0.2mm）を、溶剤中（23℃で）に48時間浸漬した後の重量損失により便利に測定できる。この際使用する溶剤としては、ゴムはほぼ溶解するが、ポリエステルはほぼ不溶解の溶剤が選ばれる。このような溶剤としては、ジクロロメタン、トルエン、テトラヒドロフランなどが含まれる。いくつかの好ましい熱可塑性エラストマー組成物は、例えば動的加硫による架橋後、ゴムの約50%以上が抽出できないように、十分な架橋剤を含むものが挙げられる。その他の組成物にあっては、ゴムの約30%以上が抽出できないときに望ましい性質が得られる。さらにその他の組成物にあっては、ゴムの約20%以上が抽出できないときに望ましい性質が得られる。

#### 可塑性剤

ト、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、イソデシルジフェニルホスフェートおよびトリフェニルホスフェートのようなリン酸エステル；C<sub>1</sub>〜C<sub>8</sub>アルキルトリメリテートのようなトリメリット酸エステル；N-シクロヘキシル- $\rho$ -トルエンスルホンアミド、N-エチル- $o$ - $\rho$ -トルエンスルホンアミドおよび $o$ -トルエンスルホンアミドのようなスルホンアミド、エポキシ化油および液体オリゴマー可塑性剤が含まれる。好ましい可塑性剤は、ポリエステルの通常の溶融温度において揮散しないような低揮発性の液体のものである。トリメリット酸エステルおよびエポキシ化油が、低揮発性で一般に好ましい可塑性剤の例として挙げることができる。

#### 充填剤

本発明の熱可塑性エラストマー組成物の性質は、耐油膨潤性を改善する粘土、シリカ、タルク等のような充填剤を添加することにより向上することができる。このような充填剤は、とくにポリエステルが高い結晶性を有する場合、組成物が剛



性になり過ぎないようにゴム相に組み込むのが好ましい。その他の成分としては、カーボンブラック、酸化チタン、顔料、酸化亜鉛、ステアリン酸、促進剤、安定剤、分解防止剤、加工助剤、早期加硫抑制剤、難燃剤、カップリング剤などのように熱可塑性樹脂やゴムの配合に通常使用されるものが使用できる。充填剤の添加時期により、例えばアクリルゴムの加硫前か加硫後かにより性質が影響を受ける。引張り強さを向上するカーボンブラックは、動的加硫前、例えばアクリルゴムのマスターバッチに添加するのが望ましい。安定剤は、油による脂潤性を低下させるため動的加硫後に添加するのがしばしば望ましい。望ましい充填剤添加量や添加方法については、例えばゴム及びポリエステル及び他の成分の重量部についてまで、下記の実施例を説明している教示をもとに当業者による通常の実験を行えば配合について容易に確認することができる。

#### 熱可塑性エラストマー組成物の製造

加硫性ゴムは、未加硫状態では、熱可塑性を有

度で混合する。架橋剤は、多くの場合、溶融したポリエステル樹脂と加硫性ゴムがよく混合してから混合する。硬化の遅い硬化剤または運動性硬化剤を使用するような場合には、ポリエステル樹脂とゴムが十分に溶融混合する前に架橋剤を添加することができる。加硫温度に加熱し素練りを行なうことにより、一般に2〜3分またはそれ以下で十分に架橋の形成が完了する。もっと短時間で加硫したい場合には、より高温を採用してもよい。素練りは、組成物が最高のコンシステンシーに達した後、例えばミキサーのトルクが最高となった後、さらに短時間続けるのが好ましい。典型的には、混合時間として約0.5ないし30分間で十分である。イソシアナート例えばイソシアナートを末端基とするポリエステルプレポリマーを架橋剤として使用した場合に、ステアリン酸マグネシウムのような架橋促進剤を組み込むと混合時間を實質的に短縮することができる。従って本発明は、マグネシウムのカルボン酸塩、例えばステアリン酸マグネシウムの存在下でイソシアナート官能化

#### 特開平1-306447(7)

するが、硬化して加工不能の状態になるため熱硬化性として分類されることが多い。本発明の改善された熱可塑性エラストマー組成物は、熱可塑性として加工することができ、好ましくは、ポリエステル樹脂と加硫性ゴムとの配合物を、ゴムを架橋するための時間と温度の条件下で処理することにより製造される。本発明の熱可塑性組成物を得、熱硬化性組成物を生成させないために、前記の配合物の素練りと硬化を同時に行なうのが有利である。従って、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、ポリエステルの融点より高い温度で加硫性アクリルゴムとポリエステル樹脂の混合物を配合し、架橋剤を添加し、ついで、通常の素練り装置、例えばラバーミル、ブラベンダーミキサー、パンバリーミキサーまたは二軸スクリュウ型連続混合押出機のような混合押出機を用いて、架橋を行なうのに十分な温度で配合物を素練りして製造するのが好ましい。ポリエステル樹脂と加硫性ゴムは、樹脂が軟化するのに十分な温度か、もっと普通にはポリエステル樹脂の融点より高い温

化合物でゴムを架橋する改善方法を提供するものでもある。

架橋形成のための適当な温度範囲は、ポリエステルとゴムの成分、分解防止剤を添加するかどうか、および混合時間により最高温度はいくらか変わるけれども、ポリエステルの融点からゴムの分解温度の約100°ないし350°の範囲にある。代表的にはこの温度範囲は約150°ないし300°の範囲である。好ましい温度範囲は、約180°ないし280°である。熱可塑性組成物を得るためには、混合は架橋が起るまでは中断することなく続けて行なうことが大切である。混合を停止してかなりの後、架橋が行なわれるようになると、熱硬化性の加工不能な組成物となる可能性がある。本発明の改善された製品を製造するために、その適用性を決定するには、入手できるポリエステル樹脂、加硫性アクリルゴムおよび架橋剤を利用して当業者が2、3の簡単な実験を行なうだけで十分である。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物を製造す

## 特開平1-306447(8)

るためには、ポリエステルとアクリルゴムの配合物を動的加硫する以外の方法も利用することができる。例えば、ポリエステル樹脂を加えないで、ゴムを動的または静的のいずれかで十分加硫させ、粉碎し、ついでポリエステル樹脂の融点または軟化点以上の温度で樹脂と混合することもできる。架橋したゴム粒子が小さく、例えば約50 $\mu$ より大きくなく、十分に分散し、適当な濃度であれば、架橋ゴムとポリエステル樹脂とを配合することにより本発明の組成物が得られる。ゴム粒子の分散が悪い、粒子の大きさが大きすぎるために本発明の範囲外にある混合物は、コールドミリングにより微粉碎して、重量平均粒度を約50 $\mu$ 以下、好ましくは約20 $\mu$ 以下、より好ましくは約10 $\mu$ 以下、さらに好ましくは約5 $\mu$ 以下にすることができる。十分に微粉碎すれば本発明の組成物が得られる。分散が悪い、粒度が大き過ぎる組成物は、とくに顔料や充填剤が添加されていない場合には肉眼ではっきり識別でき、成形シートで観察できる。このような組

成物には、有している可塑化していない組成物は、強化熱可塑性樹脂であると考えられる。

配合物の相対比率が組成物の特性に及ぼす影響については、ポリエステルおよびアクリルゴムの種類、充填剤、可塑剤およびその他の成分の添加の有無、ゴムの硬化度のような多数の因子によりその限界が変わるので正確に明示することはできない。勿論、本発明組成物の性質は、通常ポリエステル、アクリルゴムおよびこれらの配合物を配合する際に添加する成分により変性することができる。この配合や動的加硫に関するその他の情報については、参照することによってここにその内容を組入れた米国特許第4,104,210号、第4,130,535号および第4,141,863号明細書に記載されている。

本明細書で使用する「配合物」とは、架橋したゴムの小粒子がポリエステルマトリックス中に均一に分散したものから、ポリエステル及び部分的に架橋したゴムの共連続相までの範囲にある混合物を意味する。ポリエステル、例えばPBTと、

成物は本発明の範囲外のものである。

硬化したアクリルゴムを含有している熱可塑性エラストマー組成物の特性は、ゴムとポリエステルの相対比率、ならびに組成物の硬化が動的で行なわれたか静的に行なわれたかに依存する。静的硬化を行なう場合には、ゴムおよびポリエステル100重量部に対して、硬化したアクリルゴムを、30重量部より多く含んでいる配合物は熱硬化組成物となる。これに対して、動的硬化を行なう場合には、ゴムおよびポリエステル100重量部に対して、硬化したアクリルゴムを90重量部まで含有していても一般に熱可塑性組成物となる。このようにゴム量が多い組成物が部分的に架橋した場合は、ゴムとポリエステルは共連続相(CO-continuous phase)を含むことができる。一般に、ゴムおよびポリエステル100部に対して硬化したアクリルゴムを約40部またはそれ以上含む組成物は、熱可塑性および弾性樹脂である。さらに、ゴムおよびポリエステル100部に対して、硬化したアクリルゴムを約35部より少なく含

硬化したアクリルゴム、例えばアクリル酸エステル共重合体ゴムの小さい粒子がポリエステル全体に分散した形になっている配合物を含む、動的加硫で製造された組成物が好ましい。このようなゴムとポリエステルが、ゴム及びポリエステル100部に対してポリエステルが20ないし60部の範囲で含まれているような組成物がとくに好ましく、さらにポリエステルが約55部より少ない組成物がより好ましい。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、各種の成形品、押出成形品またはカレンダー加工品を製造するのに使用できる。かかる組成物の性質は、組成物の比率で変化し、この比率を変えることにより広範囲に渡る性質を簡単に得ることができる。

本発明の特定の実施態様及び熱可塑性エラストマー組成物の特徴を下記に説明するが、本発明の範囲を何等限定するものではない。本発明の組成物の引張り性質は、ASTM試験法D638に従って測定した。特記しない限り、試験片は引張試

試験機により、1分間当り50.8cm(20インチ)の速度で破壊するまで引張った。極限引張応力(UTS)は破断時の引張強さで、単位はメガパスカル(MPa)で示す。100%伸びでの引張モジュラス(M100)と300%伸びでの引張モジュラス(M300)をMPaで示す。極限伸び(UE)は破断時の伸びで、試験片のものの長さに対する百分率で表わす。硬さ(H)はショアA硬さ(A)またはショアD硬さ(D)で表わす。残留伸び(TS)は、試験片を引き伸ばし、もとの長さの2倍で10分間保持し、次に収縮させた後に残留する伸びであり、TSは収縮させて10分後のもとの長さに対する伸び率(%)を測定したものである。油膨潤(OS)は、ASTM試験法D471に従って測定する。OSは、試験片を熱い油に浸漬したときの質量増を、もとの質量に対する百分率(%)で表わしたものである。例えば括弧内の温度またはその他の方法で示していない限り、試験片は150℃でASTM指定油No.3に70時間浸漬した。低温脆化点(LTB)

メルロン(Merlon)M 40F

PE-6: イーストマンコダック製PBT、テナイト(Tenite)6p20A

PE-7: グッドイヤー製PET、クリアタフ(Cleartuf)1006

PE-8: イーストマンコダック製PETG、コダール(Kodak)PM6763

#### アクリルゴム

R-1: デュポン製エチレン約73モル%、アクリル酸メチル約26モル%およびカルボン酸約1モル%のターポリマー(100%品)、VAMAC-G

R-2: VAMAC-G 1000部、ヒュームドシリカ20部ならびに安定剤および加工助剤3部のマスターバッチ、VAMAC-123

R-3: B. F. グッドリッチ(B. F. Goodrich)製ヒドロキシル官能化アクリルゴム、Hycar 4404

#### 安定剤

XL-1: モベイ製イソシアナートを末端基とす

は、ASTM試験法D746に従って測定する。このLTBは、試験片が衝撃による脆性破壊で破壊したときの温度でセルシウス度で示す。

実施例で使用した材料は略語で表わしたが、これらは下記のとおりである。

#### ポリエステル

PE-1: GAF製ガファイト(Gafite)1600A  
PBT

PE-2: グッドイヤー(Goodyear)製のプロパンジオール、ブタンジオールおよびテフタル酸および/またはイソフタル酸の混合ポリエステル、バイタフ(Vituf)4302、融点208℃

PE-3: グッドイヤー製の混合ポリエステル、バイテル(Vitel)5126、バイタフ4302の類似品、融点174℃

PE-4: デュポン製のPBTとポリエーテルのブロック共重合体、ハイトレル(Hytrel)G 4074

PE-5: モベイ(Mobay)製ポリカーボネート、

るポリエステルブレポリマー、モンジュール(Mondur)E-501、NCO 約19%

XL-2: 酸化マグネシウム

XL-3: 4,4'-メチレンジアニリン

XL-4: ジフェニルグアニジン

XL-5: ベンクエリルトール

XL-6: シェル製ビスフェノールAのジクリシジルエーテル、エポン(Epon)828

#### 安定剤

S-1: エチル社(Ethyl Corp.)製エタノックス(Ethinox)330を0.4重量部、ステアリン酸カルシウム0.3重量部およびジステリルチオジプロピオナート0.2重量部の混合物

S-2: ユニロイヤル(Uniroyal)製のアミン酸化防止剤ノーガード(Naugard)445

S-3: チバガイギイ社製酸化防止剤、1重量部のイルガノックス(Irganox)WD1024および1重量部のイルガノックス1098の混合物

特開平1-306447 (10)

S-4 : S-1 のエクソックス 330 を、ICI  
製トリバノール (Topanol) CA で置き換え  
たもの

加工助剤

MgS : ステアリン酸マグネシウム

充填剤

F-1 : PPG インドストリーズ製ヒュームドシ  
リカ、ハイシル (Hysil) 233

F-2 : バージヤス (Burgess) ピグメント社製粘  
土、アイスキャップ (Icecap) K

F-3 : キブラス (Cyprus) ミネラルズ社製タル  
ク、ミストロンベーパー  
(Mistron Vapor)

F-4 : バージヤスピグメント社製粘土、バー  
ヤス (Burgess) KE

F-5 : キャボット社 (Cabot Corp.) 製シリカ、  
キャボシル (Cabosil) TS-720

カップリング剤

C-1 : ケンリッチ (Kenrich) ペトロケミカルズ  
製 LICA-12

部に対して 0.9 部の安定剤を含んでいるもの)  
とを、100 rpm、240 ° でブラベンダーミキサ  
ーで熔融混合して調製した。3 分後、イソシアナ  
ート架橋剤 XL-1 とステアリン酸マグネシウム  
とを、最高コンシステンシーに達した後さらに 3  
~4 分間混合を続けて動的加硫を行なったところ  
の配合物に添加した。配合生地を取り出し、冷  
却して後ブラベンダーミキサーに戻してさらに  
1~2 分間混合した。ついで配合生地を冷却し  
250 ° で圧縮成形した。試験片の引張性質は、  
T-500 張力計で、1 分間当り 50.8 cm  
(20 インチ) の速度で測定した。架橋度は各組  
成物のプレストフィルムについて測定した。厚さ  
約 0.2 mm のプレストフィルムを約 23 ° のジク  
ロメタンに約 48 時間浸漬した。抽出できるゴ  
ム (抽出分) 量は、組成物の重量損失を、組成物  
中のもとのゴム重量で割って算出した。試験結果  
によれば、抽出できるゴム量が約 30 % を超えな  
い組成物は架橋が十分行なわれており、好ましい  
性質の熱可塑性エラストマー組成物を与えること

可塑剤

P-1 : モンサントケミカル社製トリメリット酸  
アルキル可塑剤サンティサイザー  
(Santicizer) 79-TM

P-2 : C. P. ホール社 (Hall Co.) 製エポキシ  
化大豆油、パラフレックス (Paraflex)  
G-62

実施例 1

本実施例は、ポリエステル PE-1、アクリル  
酸エステル重合体ゴム R-1 およびいろいろな量  
のイソシアナート末端基とするポリエステルブ  
レポリマー架橋剤 XL-1 を含む本発明の熱可塑  
性エラストマー塑性物を説明するためのものであ  
る。組成物量、例えば溶剤で抽出されるゴム量で  
表わされる架橋度を調整することにより、諸性質  
の兼ね合いが希望通りになっている註文通りの組成  
物を得ることができる。

イソシアナートを末端基とするポリエステルブ  
レポリマー架橋剤を含む本発明による組成物は、  
ポリエステル PE-1 とゴム R-1 (ゴム 100

を示している。

特開平1-306447 (11)

表 1

R-1	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
PE-1	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
XL-1	0	0.6	1.2	1.8	2.4	3.0	3.6	4.8	6.0	7.2
S-1	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54
MRS	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
UTS	.2	2.6	5.2	12.1	14.1	20.6	21.4	21.5	22.2	23.5
X100	.7	.8	2	8.2	9.7	10.5	11.9	11.0	11.5	11.2
X300	.1	1.2	5.3	--	14.1	18.1	19.6	20.3	20.8	22.2
UE	860	1300	460	280	300	390	350	330	320	340
H	54A	40A	58A	78A	87A	340	370	400	400	420
TS	Broke	18	13	29	34	35	40	37	38	37
OS	*	90	90	74	60	44	40	36	35	35
LTB	-34	-54	-60	-60	<-60	<-60	<-60	<-60	<-60	<-60
抽出分 * 前装	99	70	43	27	23	16	14	13	10	4

## 実施例 2

本実施例は、ゴム含有量の範囲が、例えばゴム対ポリエステル比が9:1ないし4:6にある本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、架橋剤を含んでいないかまたは酸化マグネシウムのようなイオノマー性 (ionomeric) 架橋剤を含んでいるような従来技術の組成物と比較して、例えば UTS、UE、H、TS、OS および/または LTB のような性質が向上していることを説明するためのものである。

架橋剤を含有していない従来技術による組成物は、ポリエステル PE-1 と、ゴム 100 部に対して安定剤 S-1 を 0.9 部含有しているアクリル酸エステル共重合体ゴム R-1 とをブラベンダーミキサーにより 100 rpm、240 ° で 10 分間熔融混合して調製した。配合生地を取り出して冷却し、ついでミキサーに戻してさらに 1 分間再混合した。つぎに得られた配合生地を取り出して 250 ° で圧縮成形した。イオン結合性架橋剤を含む従来技術による組成物は、ポリエステルとゴム

をブラベンダーミキサーにより 100 rpm、240 ° で熔融混合して調製した。2 分後酸化マグネシウム XL-2 とステアリン酸マグネシウムを配合物に添加し、さらに 10 分間混合を続けるか、最高コンシステンシーに達した後 3 分間混合を続けるかして動的加硫を行なった。つぎに配合生地を冷却し、1~2 分間再混合して後 280 ° で圧縮成形した。イソシアナートを末端基とするポリエステルプレポリマー架橋剤を含む本発明の組成物は、ポリエステルとゴムをブラベンダーミキサーにより 100 rpm、240 ° で熔融混合して調製した。3 分後イソシアナート架橋剤 XL-1 とステアリン酸マグネシウムを配合物に添加し、最高コンシステンシーに達した後、さらに 3~4 分間混合を続けて動的加硫を行なった。配合生地を取り出して冷却し、ついでブラベンダーミキサーに戻してさらに 1~2 分間混合した。つぎに配合生地を冷却して 250 ° で圧縮成形した。試験片の引張性質は、T-500 強力計により、1 分間当り 50.8 cm (20 インチ) の速度で測

定する。

試験結果から、引張性質が加硫により向上していることがわかる。データはまた、イオノマー性架橋剤と比較すると、共有結合性架橋剤を使用することにより諸性質が向上していることも示している。例えば、ゴム対ポリエステル比が 9:1 の組成物は、硬さが低く、また多くの場合同時に伸びも大きくなっている。ゴム対ポリエステル比が 8:2 の組成物も硬さが低い。ゴム対ポリエステル比が 8:2 またはそれ以下の組成物は、油膨潤性が小さいことを示している。ゴム対ポリエステル比が 6:4 またはそれ以下の組成物は高い引張性質を示している。

特開平 1-306447 (12)

表 2 A

R-1	90	90	90	90	90	90
PE-1	10	10	10	10	10	10
XL-1	0	0	1.35	1.8	2.7	3.6
XL-2	0	2.7	0	0	0	0
MgS	0	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
S-1	0.81	0.81	0.81	0.81	0.81	0.81
UTS	0.3	13.6	5.9	7.4	6.3	4.1
M100	0.3	2.3	0.6	0.6	1.0	1.7
M300	0.3	7.9	0.6	0.8	3.2	--
UE	850	530	1400	1120	490	220
H	17A	53A	26A	28A	35A	44A
TS	40	2	16	13	7	6
OS	--	109	139	128	121	109
LTB	--	<-60	<-60	<-60	<-60	<-60

表 2 B

R-1	80	80	80	80	80	80
PE-1	20	20	20	20	20	20
XL-1	0	0	1.6	2.4	3.2	4.0
XL-2	0	2.4	0	0	0	0
MgS	0	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
S-1	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72
UTS	0.3	14.2	7.5	9.0	7.9	8.6
M100	0.3	4.7	0.8	1.7	2.7	5.7
M300	0.3	11.4	2.3	5.4	--	--
UE	790	450	930	570	260	170
H	25A	62A	35A	46A	52A	62A
TS	42	5	9	8	5	7
OS	--	98	118	108	94	69
LTB	--	<-60	<-60	<-60	<-60	<-60

表 2 E

R-1	50	50	50	50	50	50
PE-1	50	50	50	50	50	50
XL-1	0	0	0	0	4.0	5.0
XL-2	0	.5	1.5	4	0	0
MgS	0	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
S-1	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
UTS	0.2	10.6	18.2	16.8	26.8	25.8
M100	0.3	9.5	14.7	16.2	14.3	14.4
M300	--	--	18	--	17.7	21.3
UE	130	200	390	130	390	380
H	79A	390	440	480	460	510
TS	--	51	39	37	50	52
OS	--	39	31	37	50	23
LTB	--	-50	-44	-40	<-60	<-60

表 2 F

R-2	40	40	40	40
PE-1	60	60	60	60
XL-1	0	0	3.2	4.0
XL-2	0	1.2	0	0
MgS	0	0.2	0.2	0.2
S-1	0.36	0.36	0.36	0.36
UTS	13.7	19.8	23.7	26
M100	--	18.4	17.3	17.7
M300	--	19.5	21.2	21.1
UE	12	310	420	410
H	470	540	580	560
TS	--	60	67	70
OS	--	22	18	16
LTB	--	40	-60	-60

表 2 C

R-1	70	70	70	70	70
PE-1	30	30	30	30	30
XL-1	0	0	2.8	4.2	5.6
XL-2	0	2.1	0	0	0
MgS	0	0.35	0.35	0.35	0.35
S-1	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63
UTS	0.3	20.1	14.7	14.2	15.0
M100	0.4	9.4	6.7	8.4	7.8
M300	0.4	164	--	--	--
UE	650	510	270	230	270
H	45A	80A	75A	85A	84A
TS	47	13	15	20	17
OS	--	66	66	53	48
LTB	--	-60	<-60	<-60	<-60

表 2 D

R-1	60	60	60	60	60
PE-1	40	40	40	40	40
XL-1	0	0	3.6	4.8	6.0
XL-2	0	1.8	0	0	0
MgS	0	0.3	0.3	0.3	0.3
S-1	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54
UTS	0.1	19.6	20.8	21.9	24.4
M100	1.0	11.8	12.6	11.0	10.6
M300	0.5	18.2	--	20.8	19.6
UE	570	430	260	320	370
H	63A	360	400	400	410
TS	--	26	35	35	34
OS	--	45	37	35	34
LTB	--	54	<-60	<-60	<-60

実施例 3

本実施例は、混合ポリエステル PE-2 および PE-3、ブロックポリエーテルポリエステル PE-4 ならびにポリカーボネート PE-5 を含む各種ポリエステルの基材とした熱可塑性エラストマー組成物を説明するためのものである。第 3 表に特定された比率で、ポリエステルとアクリル酸エステル共重合体ゴム R-2 および各種の架橋剤とを、本質的に実施例 1 および 2 の方法に従って組み合わせた。表 3 に示す試験結果から、本発明の熱可塑性エラストマー組成物が、各種のポリエステルから製造できることがわかる。

## 特開平1-306447(13)

表 3

R-2	73.8	123	73.8	73.8
PE-2	40	0	0	0
PE-3	0	100	0	0
PE-4	0	0	40	0
PE-5	0	0	0	40
XL-1	0	10	4	0
XL-2	0	0	0	0
XL-3	.75	0	0	.75
XL-4	2.4	0	0	2.4
MxS	0	.5	0	0
S-2	0	0	1	0
UTS	7.45	23.1	9.3	11.9
M100	6.07	9.1	4.7	2.7
M300	--	19.2	--	--
UE	180	390	190	410
H	35D	91A	70A	60A
TS	15	22	9	15
OS	--	32 <sup>(1)</sup>	38 <sup>(2)</sup>	--
LTB	--	<-60	--	--

(1) 100 °で油膨潤

(2) 150 °で油膨潤

## 実施例 4

本実施例は、共有結合性架橋剤で動的加硫した熱可塑性エラストマー組成物が、イオン結合性架橋剤で動的加硫した組成物と比較すると、耐油膨潤性が向上することを説明するためのものである。本組成物は本質的に実施例1および2の方法で調製した。表4に示す試験結果により、共有結合性架橋剤を使用することにより、引張性質が高く、耐油膨潤性が大きい熱可塑性エラストマー組成物が得られることがわかる。

表 4

R-2	73.8	73.8	73.8	73.8	73.8
PE-6	40	40	40	40	40
XL-1	0	0	0	0	2.4
XL-2	1.8	0	0	0	0
XL-3	0	0	.6	1.2	0
XL-5	0	0	.6	0	0
XL-6	0	0.9	0	0	0
S-2	.6	.6	.6	.6	.6
UTS	17.7	19.3	23.0	22.8	25.6
M100	13.3	10.1	12.6	13.0	13.9
M300	17.6	--	--	--	--
UE	320	270	260	260	290
H	400	360	380	390	410
TS	23	27	29	29	36
OS (125 °)	24	23	20	19	17
OS (150 °)	30	27	23	22	20

## 実施例 5

本実施例は、共有結合性架橋剤で動的加硫した熱可塑性エラストマーが、イオン結合性架橋剤で動的加硫した組成物に比較して高温で成形したときの諸性質が向上することを説明するためのものである。本組成物は、本質的に実施例1および2の方法により、表5に示した成分で調製した。得られた熱可塑性エラストマー組成物を250 °および280 °の成形温度で試験片に成形した。第5表に示す試験結果により、共有結合性架橋剤で調製した熱可塑性エラストマー組成物は、イオン結合性架橋剤で調製した組成物と比較すると、引張性質、耐油膨潤性および低温脆化点をよく保持していることがわかる。

## 特開平1-306447(14)

表 5

R-2	61.5	61.5	61.5	61.5
PE-1	50	50	50	50
XL-1	0	0	5	5
XL-2	1	1	0	0
MgS	0	0	.25	.25
S-4	.45	.45	.45	.45
T <sub>mold</sub>	250	280	250	280
UTS	21.8	16.1	28.2	26.9
M100	18.4	16.1	14.6	14.8
UE	260	100	320	290
H	490	480	490	490
TS	35	27	42	33
OS (150 °)	27	28	19	19
LTB	-54	-40	-60	-60

実施例 6

本実施例は各種充填剤を含む熱可塑性エラストマー組成物を説明するためのものである。本組成物は、実質的に実施例 1 および 2 の方法により、第 6 表にそれぞれ示した材料と添加量により調製した。各組成物で成形した試験片は、高温の空気（150 °）中で 168 時間老化させた。表 6 に示す試験結果から、引張性質、硬さ、残留伸び、油膨潤性、低温脆化点および高熱空気老化後の諸性質の保持性に対する充填剤の影響がわかる。

表 6

R-2	123	123	123	123	123	123
PE-1	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7
XL-1	6	6	6	6	0	6
XL-6	0	0	0	0	8	0
S-3	.6	.6	.6	.6	.6	.6
MgS	1	1	1	1	1	1
F-1	0	20	0	0	0	0
F-2	0	0	20	0	0	0
F-3	0	0	0	20	0	0
F-4	0	0	0	0	20	0
F-5	0	0	0	0	0	20

成形時：

UTS	21.8	24.1	19.2	18.0	24.2	22.8
M100	12.7	18.0	13.7	13.4	19.9	19.0
UE	240	180	210	170	140	150
H	390	400	360	370	480	400
TS	32	29	26	31	38	32
OS (125 °)	23	22	23	22	10	10
OS (150 °)	27	27	27	27	20	22
LTB	-60	-50	-60	-38	-60	-50

高温空気による老化後：

UTS	22.9	25.7	21.2	23.0	23.0	23.6
M100	15.9	24.3	19.7	18.2	23.0	23.6
UE	200	120	140	110	100	100
H	420	480	450	440	510	470

実施例 7

本実施例は、耐油膨潤性が極めて優れた熱可塑性エラストマー組成物を説明するためのものである。このような組成物はシリカ充填剤と高水準の可塑剤を含んだものである。各組成物は表 7 にそれぞれ示した材料と添加量により調製した。各組成物は、100 部のゴム R-1 と 20 部のシリカおよび 0.2 部のカップリング剤とを予備混合してゴムのマスターバッチを調製し、ついでマスターバッチとポリエステル PE-1 および可塑剤とを 100 rpa、240 ° で溶解混合した以外は、本質的に実施例 1 および 2 の方法で調製した。架橋剤を添加して後、最高コンシステンシーに達するまで混合を続け、ついで安定剤を添加して約 4 分間混合を続けた。各組成物についての試験結果を表 7 に示したが、油膨潤性の小さい熱可塑性エラストマー組成物が得られることを示している。



## 特開平1-306447(15)

表 7

R-1	100	100	100	100	100
F-1	20	20	20	20	20
C-1	.2	.2	.2	.2	.2
PE-1	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7
XL-1	8	8	8	8	8
MgS	.5	.5	.5	.5	.5
P-1	0	20	20	40	55
P-2	0	0	20	0	5
S-4	.9	.9	.9	.9	.9
UTS	25.2	19.8	18.4	16.1	13.8
M100	14.0	11.3	10.5	7.1	6.7
M300	24.3	17.7	--	15.1	--
UE	320	330	210	330	230
H	430	89A	84A	85A	85A
TS	40	40	27	26	20
OS(125 °)	30	20	17	14	6
OS(150 °)	35	25	20	20	11
LTD	-60	-60	-60	-60	-60

実施例 8

本実施例は、PE-7、結晶性PETポリエステルで調製した本発明の熱可塑性エラストマー組成物を、PE-8、非晶質PETGポリエステルで調製した組成物と比較して説明するためのものである。各組成物は、第8表に示した成分により、本質的に実施例1および2の方法で調製した。得られた各組成物を、熱可塑性エラストマーの諸性質を試験するための試験片に成形した。表8に示す試験結果から、PETにより油膨潤性の小さい熱可塑性エラストマー組成物が調製できることがわかる。またこれらの結果から非晶質PETGポリエステルから調製した組成物が有利でないこともわかる。例えば、このような組成物でイオノマー性架橋剤を含むものは油膨潤性が大きく、共有結合性架橋剤を含むものは、残留伸びが86%で弾性体ではなかった。

表 8

R-1	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
PE-7	0	0	0	40	40	40	40	40	40	40
PE-8	40	40	40	0	0	0	0	0	0	0
XL-1	0	0	0	0	0	0	2.4	3.6	4.8	7.2
XL-2	0	1.8	0	0	.6	1.8	0	0	0	0
MgS	0	.3	.3	0	.3	.3	.3	.3	.3	.3
S-4	.54	.54	.54	.54	.54	.54	.54	.54	.54	.54
UTS	.1	15.9	13.2	.1	6.3	13.7	16.8	18.0	18.7	26.6
M100	.5	11.0	9.2	.5	4.5	10.8	12.3	12.8	9.4	13.0
M300	.3	15.0	12.8	.3	6.1	12.7	--	--	7.4	23.8
UE	900	350	410	820	410	380	170	200	320	330
H	30A	82A	380	28A	63A	68A	370	360	370	370
TS	47	42	86	47	8	12	39	37	40	42
OS(125 °)	--	66	61	--	63	61	38	36	34	32
OS(150 °)	--	82	72	--	79	76	40	41	37	34
LTD	>-50	-54	-60	>-50	>-50	-52	-58	<-60	<-60	<-60

実施例 9

本実施例は、ヒドロキシ官能化アクリルゴムR-3により調製した熱可塑性エラストマー組成物を説明するためのものである。各組成物は、第9表に示した成分により、本質的に実施例1および2の方法に従って調製した。得られた組成物を試験片に成形した。表9に示す試験結果は、このようなヒドロキシ官能化アクリルゴムを使用することにより、油膨潤性が極めて小さい熱可塑性エラストマー組成物が得られることを示している。

特開平 1-306447 (16)

表 9

R-3	60	60
PE-1	40	40
XL-1	0	3
MgS	.54	54
UTS	2.4	15.3
M100	2.4	12.3
UE	130	160
H	64A	37D
TS	破壊	43
OS(125 °)	48	23
OS(150 °)	55	25
OS(175 °)	74	33
LT8	-34	-44

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**